

PCT



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)

[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 HY701PC	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP98/03031	国際出願日 (日.月.年) 06.07.98	優先日 (日.月.年) 04.07.97
出願人(氏名又は名称) 日立粉末冶金株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

2. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

3. ☐ この国際出願は、ヌクレオチド及び/又はアミノ酸配列リストを含んでおり、次の配列リストに基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願と共に提出されたもの

☐ 出願人がこの国際出願とは別に提出したもの

☐ しかし、出願時の国際出願の開示の範囲を越える事項を含まない旨を記載した書面が添付されていない

☐ この国際調査機関が書換えたもの

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M4/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M4/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-147916, A (富士写真フイルム株式会社), 6. 6月. 1997 (06. 06. 97), 請求項8-11, 第4欄第8行-第5欄第41行 (ファミリーなし)	1-6
A	JP, 7-235328, A (松下電器産業株式会社), 5. 9月. 1995 (05. 09. 95), 請求項1-2, 第3欄第38行-第4欄第21行, 第6欄第20-48行 (ファミリーなし)	1-6
P, A	JP, 9-293498, A (三洋電機株式会社), 11. 11月. 1997 (11. 11. 97), 請求項1-9, 第7欄第3-13行 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 10. 98

国際調査報告の発送日

20.10.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4K

9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	J P, 9-320596, A (三洋電機株式会社), 12. 12月. 1997 (12. 12. 97), 請求項1-3, 第2欄第33行 -第3欄第6行 & E P, 810680, A2	1-3
A	J P, 7-302593, A (旭有機材工業株式会社), 14. 1 1月. 1995 (14. 11. 95), 請求項1, 第2欄第40行 -第4欄第24行 (ファミリーなし)	1-3
A	J P, 6-5288, A (日立マクセル株式会社), 14. 1月. 1994 (14. 01. 94), 請求項1, 第2欄第47行-第3 欄第7行 (ファミリーなし).	1-3
A	J P, 5-234592, A (松下電器産業株式会社), 10. 9 月. 1993 (10. 09. 93), 請求項2-8 (ファミリーなし)	1-3

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(51) 国際特許分類6 H01M 4/58, 4/02, 4/04	A1	(11) 国際公開番号 WO99/01904 (43) 国際公開日 1999年1月14日(14.01.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03031 (22) 国際出願日 1998年7月6日(06.07.98) (30) 優先権データ 特願平9/194791 1997年7月4日(04.07.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日立粉末冶金株式会社 (HITACHI POWDERED METALS CO., LTD.)[JP/JP] 〒270-2295 千葉県松戸市稔台520番地 Chiba, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 大関克知(OHZEKI, Katsutomo)[JP/JP] 〒286-0035 千葉県成田市団護台1-6-3 Chiba, (JP) 小山繁実(OYAMA, Shigemi)[JP/JP] 〒286-0202 千葉県印旛郡富里町日吉倉665-2 Chiba, (JP) 白髭 稔(SHIRAHIGE, Minoru)[JP/JP] 〒285-0905 千葉県印旛郡酒々井町上岩橋829-158 Chiba, (JP)		(74) 代理人 弁理士 前島 肇(MAEJIMA, Hajime) 〒110-0005 東京都台東区上野7丁目10番8号 図師ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 CH, JP, KR, US. 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: GRAPHITE POWDER FOR NEGATIVE ELECTRODE OF LITHIUM ION SECONDARY CELL AND METHOD OF PRODUCTION THEREOF (54)発明の名称 リチウムイオン二次電池の負極用黒鉛粉末およびその製造方法 (57) Abstract A method of producing graphite powder for a negative electrode of a lithium ion secondary cell excellent in charge/discharge efficiency (Coulomb efficiency) and having a high capacity retention rate, wherein 0.01 to 10 wt.% (on the basis of the graphite material) of a starch derivative having $C_6H_{10}O_5$ as a basic structure or other surface active materials are allowed to be adsorbed onto or to cover the surface of a graphite material for a negative electrode capable of occluding and releasing lithium ions and furthermore at least one kind of metal elements selected from the group consisting of lithium, calcium, magnesium, sodium and potassium is added.		

(57)要約

リチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極用黒鉛材料の表面に、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とした澱粉の誘導体その他の界面活性効果材料を、黒鉛材料に対して0.01～10重量%の範囲で吸着または被覆させることにより、またさらに、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムおよびカリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有させることにより、充放電効率（クーロン効率）に優れ、かつ容量保持率が高いリチウムイオン二次電池の負極用黒鉛粉末を得る。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン

FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン

LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア
共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール

SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴェトナム
YU ユーゴスラビア
ZW ジンバブエ

明 細 書

リチウムイオン二次電池の負極用黒鉛粉末およびその製造方法

5

技術分野

この発明は、リチウムイオン二次電池に用いる負極用の黒鉛粉末に関し、特に初期の充放電効率ならびに放電容量を向上させることが可能な黒鉛粉末およびその製造方法に関するものである。

10

背景技術

リチウムイオン二次電池の負極材料としては、充電時におけるリチウムデンドライトの針状析出を防止し得る点で、黒鉛やカーボンからなる炭素材料が実用化されている。これらの炭素材料は所望の粒度に調整するために、殆ど全ての場合に乾式粉碎処理が行われている。すなわち、ジェットミルなどを用いて粉碎し、
15 所定の大きさの粒子をサイクロンで回収した後に、篩い分けにより所定の粒度に揃えて使用する。乾式粉碎処理を施した炭素材料には、粒子が粉碎された部位で反応性に富んだ活性点が多く存在する新生面が形成される。この活性点が存在する炭素材料は、電解質の分解を引き起こしたり、不可逆的なリチウム化合物を生成する。このために、リチウムイオン二次電池の負極用材料に要求される高容量
20 性および高可逆性、すなわち高いクーロン効率および長期保存性に影響を及ぼして、得られるリチウムイオン二次電池の特性を低下させる原因になる。

これらの問題を解決するために、特開平 6 - 5 2 8 6 0 号公報には、実質的に $10\ \mu\text{m}$ 未満の黒鉛粉末を含まない黒鉛材料を用いることが開示されている。また特開平 6 - 2 9 5 7 2 5 号公報には、平均粒子径を $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 、比表面積
25 (BET 値) を $1\sim 10\ \text{m}^2/\text{g}$ の範囲にして、 $10\ \mu\text{m}$ 以下および $30\ \mu\text{m}$ 以上の黒鉛粒子の含有量を 10 % 以下にする負極用の黒鉛材料が開示されている。

一方、特開平 9 - 2 1 3 3 3 5 号公報には、リチウム二次電池の負極炭素物質として、炭素材料と共に Mg_2S 、 Al_4C_3 、シュウ酸スズ、 CaC_2 などから選ばれる少なくとも 1 種の材料を混合して焼成処理を行うことにより、炭素材料に

Mg、Al、Si、Ca、Sn およびPbから選ばれる少なくとも1種の元素を複合化させる技術が開示されている。

また、特開平9-249407号公報には、黒鉛粒子とLi、Al、Sn、Pb、Cdなどの固体元素粒子を用いて、メカノケミカル的に黒鉛複合物としたリチウム電池の負極材が開示されている。

さらに、特開平8-45548号公報には、黒鉛粉末を主な構成材料とするリチウム二次電池の負極板用合剤に、金、銀、銅、ニッケル、クロムなどの群から選ばれた少なくとも一種の金属粉末元素を3~10重量%付着させたり、またはこれらの金属をメッキした負極用合剤が開示されている。

しかしながら、乾式粉碎処理によって得られた炭素（黒鉛を含む）材料においては、上記のように粒子表面に活性点が生成することを避けることはできない。また、乾式粉碎処理を行った炭素材料では、サイクロンによる回収や篩い分けにより粒度の調整を行っても、一次粒子の大きさで粒度調整されたものではないために、実質的には微細な粒子を含有した炭素材料になる。これは、乾式粉碎処理により生成される1 μ m以下の微細な粒子は、その粒子が細くなるほど表面エネルギーが高くなるので、粉碎過程で強固に凝集し、数十 μ mにも達する二次粒子を生成するためである。

発明の開示

この発明は、上記の課題を解決するためになされたものである。すなわち、天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB：Mesophase Carbon Micro Beads）、メソフェーズカーボンファイバー（MCF：Mesophase Carbon Fiber）および樹脂炭化黒鉛などのリチウムイオンを吸蔵放出することが可能なりチウムイオン二次電池の負極用黒鉛材料において、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とした澱粉の誘導体、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とした粘性多糖類、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とした水溶性セルロース誘導体、および水溶性の合成樹脂などの界面活性効果を有する材料（以下「界面活性効果材料」という）からなる群から選ばれる1つ以上を、黒鉛材料に対して0.01~10重量%の範囲で、黒鉛材料の表面に吸着または被覆させたりチウムイオン二次電池の負極用

黒鉛粉末を提供するものである。

また、上記の界面活性効果材料を吸着または被覆させた黒鉛粉末に、さらに、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムおよびカリウムなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を50～30,000ppmの範囲の量で含有させたりチウムイオン二次電池の負極用黒鉛粉末を提供するものである。

他の一つの発明は、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とした澱粉の誘導体、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とした粘性多糖類、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とした水溶性のセルロース誘導体、および水溶性の合成樹脂などの界面活性効果材料からなる群から選ばれる1つ以上を水に溶解させた水溶液中に、天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)、メソフェーズカーボンファイバー(MCF)および樹脂炭化黒鉛などのリチウムイオンを吸蔵放出することが可能な黒鉛材料の粉末を投入して、攪拌し、分散処理を行った後に、処理液をろ過して、乾燥処理することにより、黒鉛材料に対して0.01～10重量%の界面活性効果材料を、黒鉛粉末の表面に吸着または被覆させることからなるリチウムイオン二次電池の負極用黒鉛粉末の製造方法を提供するものである。

また、上記の製造方法において用いる水に、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、およびカリウムなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有させることにより、上記界面活性効果材料を吸着または被覆させた黒鉛に、さらにリチウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムおよびカリウムなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも1種を50～30,000ppmの範囲で含有させることからなるリチウムイオン二次電池の負極用黒鉛粉末の製造方法を提供するものである。

なお、この明細書中においては、この発明によって提供されるリチウムイオン二次電池の負極用黒鉛を「黒鉛粉末」と記し、また、この発明の黒鉛粉末の原料となる従来の黒鉛を「黒鉛材料」と記す。

この発明の各種化合物を吸着または被覆させた黒鉛粉末は、それらの化合物の水溶液中に黒鉛材料の粉末を投入して、攪拌し、分散処理を行った処理液をろ過して、乾燥処理することによって得られる。

この発明で使用される黒鉛材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB）、メソフェーズカーボンファイバー（MCF）および樹脂炭化黒鉛などが挙げられる。すなわち、正極材料、電解質およびセパレーターの組合せからなるリチウムイオン二次電池の構成に応じて適宜選択される、リチウムイオンを吸蔵放出することが可能なりチウムイオン二次電池の負極用黒鉛材料の全てを用いることができる。

また黒鉛材料に吸着または被覆させる界面活性効果材料としては、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とした澱粉の誘導体である酢酸澱粉、リン酸澱粉、カルボキシメチル澱粉、ヒドロキシエチル澱粉などのヒドロキシアルキル澱粉類、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造としたプルランやデキストリンなどの粘性多糖類、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とした水溶性セルロース誘導体であるカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなど、および水溶性の合成樹脂である水溶性アクリル樹脂、水溶性エポキシ樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、水溶性ポリアミド樹脂などが挙げられ、これら界面活性効果のある材料のいずれか一つ以上を水に溶解させて水溶液を作製する。

この水溶液中に、前記の黒鉛材料を投入して、攪拌し、分散処理を行うと、微細な一次粒子が凝集して生成した二次粒子が水溶液中で一次粒子化すると共に、一次粒子の表面に多数存在する活性点に界面活性効果材料を電気的および化学的に吸着または被覆させるので、黒鉛材料の一次粒子の表面全体が界面活性効果材料で覆われる。

黒鉛材料の一次粒子の表面全体を覆うように吸着または被覆させるために必要な界面活性効果材料の量は、黒鉛粒子の表面積にも依存するが、黒鉛材料に対して0.01～10重量%が好ましい。

黒鉛材料に対する界面活性効果材料の吸着量または被覆量が0.01重量%未満では、界面活性効果を得る量として少ないために、黒鉛材料の表面に存在する活性点の全てを覆うことができないので、この発明の目的を達成することができない。なお、吸着量または被覆量が過少であるときは、水溶液中に黒鉛材料を分散させることができないので、処理液中に黒鉛材料が浮遊しているか否かを観察することにより、界面活性効果材料の量が十分であるか否かの判断を容易に行うこ

とができる。

黒鉛材料に対する界面活性効果材料の吸着量または被覆量が増加するに従って、リチウムイオン二次電池の負極用黒鉛粉末としての特性は良好になるが、10重量%を越えると黒鉛材料本来の導電性ならびに黒鉛粉末がリチウムイオンを吸蔵する量が低下するために、リチウムイオン二次電池の負極用黒鉛粉末としての特性が低下する。

黒鉛材料に界面活性効果材料を吸着または被覆させる量は、水溶液の濃度を調整することによって変化させることができる。なお、水溶液の濃度を高く設定した場合においても、ろ過物を水洗いする方法により吸着または被覆させた量を調整することができる。

一方、界面活性効果材料の吸着量または被覆量は、X線光電子分光分析法（XPS）によっても定量化することができる。すなわち、吸着または被覆処理を施していない黒鉛材料についてX線光電子分光分析を行うと、 C_{1s} と O_{1s} の表面原子濃度比率は C_{1s} が95～100原子%、 O_{1s} が0～5原子%であるのに対し、この発明の表面に吸着または被覆させた黒鉛粉末では、 C_{1s} が85～95原子%、 O_{1s} が5～15原子%である。これは、黒鉛粉末の表面に存在している界面活性効果材料に含まれるカルボキシル基、カルボン酸基、エステル基、水酸基などの官能基によるものである。

また、上記の界面活性効果材料を吸着または被覆させた黒鉛粉末に、さらに前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有させると、リチウムイオンの放電容量を改善することができる。放電容量の改善に有効な上記元素の含有量は50～30,000ppmであり、元素含有量が50ppm未満では含有効果は認められず、また30,000ppmを越える場合には、むしろ放電容量が低下する。この理由については未だ明確にされていないが、以下のように考えられる。

すなわち、上記アルカリ金属またはアルカリ土類金属の元素が黒鉛粉末の表面に適当量吸着されると、黒鉛粉末の表面に吸着または被覆させた界面活性効果材料の負の電荷を帯びた部分に、これらの金属元素のイオン（陽イオン）が電気的に結合し、黒鉛粉末の表面が電気的に安定化された状態になる。したがって、リチウムイオンの吸蔵および放出が円滑になると共に、不可逆的なリチウム化合物

の生成が抑制される。

このように、界面活性効果材料を吸着または被覆させた黒鉛粉末に、さらに上記元素を含有させる方法としては、用いる水に、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有させておくことにより達成することができる。具体的には、蒸留水、イオン交換水、温泉水や地下水などのミネラル水、または井戸水や水道水などの飲料水に、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウムの水酸化物、塩化物、硫化物、臭化物、酸化物、ヨウ化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩、チオ硫酸塩、酢酸塩、過塩素酸塩、クエン酸塩、四ホウ酸塩、シュウ酸塩、リン酸塩、乳酸塩、亜硫酸塩、酒石酸塩、亜硝酸塩、ヨウ素酸塩などの無機塩、
10 または、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とした澱粉誘導体の塩、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とした粘性多糖類の塩、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造としたセルロース誘導体の塩、水溶性アクリル樹脂の塩、水溶性エポキシ樹脂の塩、水溶性ポリエステル樹脂の塩、水溶性ポリアミド樹脂の塩などの少なくとも1種を溶解させる。あるいは、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、およびカリウムのいずれか1種
15 以上が溶存するイオン交換水、温泉水、地下水、井戸水または水道水を用いてもよい。

これらの水を用いて、前記界面活性効果材料を吸着または被覆させる場合と同様の処理操作を行うことにより、上記元素を含有した黒鉛粉末が得られる。すなわち、これらの元素は前記水中にイオンの形で存在しているので、分散処理の過程で界面活性効果材料と共に黒鉛材料に含有される結果となり、この発明の黒鉛
20 粉末が得られる。

なお、ろ過した後の乾燥処理は、吸着または被覆させた界面活性効果材料が熱分解を起こさない程度の温度で行うことが必要である。また、黒鉛粉末の用途により、水性の塗料その他の添加剤を適用し得る場合には、処理液中に添加剤などを配合することができる。
25

発明を実施するための最良の形態

次に実施例を挙げて、この発明を詳しく説明するが、この発明は以下の実施例によって限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において、適宜変

更して実施できるものである。

(評価方法)

(1) 黒鉛材料に対する吸着被覆量

得られた黒鉛粉末の乾燥粉の重量 (W_1) およびそれらを大気中において 400
5 °C で 2 時間熱処理を施した黒鉛粉末の重量 (W_2) から、次式により熱減耗量を算
出し、黒鉛材料に対する吸着または被覆した量とした。

$$\text{吸着被覆量 [重量\%]} = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100$$

(2) 単極での充電方法

得られた黒鉛粉末 90 重量部に対して、ポリフッ化ビニリデン樹脂を N-メ
10 チルー 2-ピロリドンに溶解させた溶液 (固形分 10 重量%) を 100 重量部
加え、さらに N-メチルー 2-ピロリドンに適宜添加してペースト化し、厚さ
18 μm の圧延銅箔上にドクターブレードを用いて 200 μm の厚さにペースト
を塗布し、60 °C の温風乾燥機中で 3 時間乾燥した後、圧力 0.5 ton/cm^2 でプレ
スして、圧延銅箔上に膜厚 100 μm の被膜を形成した。この被膜を圧延銅箔と
15 共に 2 cm \times 2 cm の大きさに切り出して試料電極とし、120 °C の真空乾燥機
中で 3 時間乾燥した。その後、アルゴン雰囲気置換を行ったドライボックス中
で、対極と参照極を金属リチウムとし、セパレーターにポリプロピレン (PP)
多孔質膜を用い、電解液を 2 ミリリットル注入して 3 極式セルを組み立てた。な
お、電解液はエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC)
20 の 1 : 1 混合溶媒に、支持電解質として LiPF_6 を 1 モル/リットル溶解させた
ものである。

作製した 3 極式セルを充放電試験機に接続して充放電を開始し、充電容量およ
び放電容量を測定し、次式によりクーロン効率を算出した。なお、充電は電流密
度 0.1 mA/cm^2 の定電流とし、終止電位を 0 V (vs. Li/Li^+) として行
25 い、放電は電流密度を 0.1 mA/cm^2 の定電流で、終止電位を 2 V (vs. Li/Li^+) とした。

$$\text{クーロン効率 [\%]} = (\text{放電容量} / \text{充電容量}) \times 100$$

(3) リチウムイオン二次電池としての保存特性

アルミ箔に LiCoO_2 を塗布したものを正極とし、前記 (2) で作製した電極

を負極として、電解液も（２）と同様のものを用いて、モデルセルを組み立てた。組立て充電後、 0.2 C の電流密度で放電量（ Cap_1 ）を測定した。また、満充電状態のモデルセルを 40°C の環境下で３カ月間放置したものについても、 0.2 C の電流密度で放電量（ Cap_2 ）を測定し、次式により容量保持率を算出した。

$$\text{容量保持率} [\%] = (\text{Cap}_2 / \text{Cap}_1) \times 100$$

（４）含有させた元素の量

得られた黒鉛粉末または黒鉛材料を大気中において $1,000^\circ\text{C}$ で２時間放置することにより、黒鉛成分を完全に燃焼させ、残渣分についてICP発光分析を行うことにより、黒鉛粉末が含有しているアルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量を測定した。

<実施例１>

純水１リットルに対し、澱粉の誘導体であるリン酸澱粉を所定量加えて溶解し、平均粒子径が $8\text{ }\mu\text{m}$ のリン片状黒鉛材料を 100 g 投入し、ホモジナイザーで６０分間攪拌し、分散処理を行った。これらの処理液を＃５Ｂのろ紙を用いてろ過した。なお、試料番号１３と１５の試料については、ろ紙上の処理粉について純水で水洗いを行い、リン片状黒鉛材料に吸着または被覆させたリン酸澱粉の量を減少させた。その後、これらを 120°C の恒温槽中で３時間乾燥して黒鉛粉末として評価を行った。

黒鉛粉末の性状ならびにこれらの黒鉛粉末を用いた評価の結果を表１に示す。

リン片状黒鉛材料に対するリン酸澱粉の吸着または被覆した量（吸着被覆量）が 0.01 重量％未満である未処理粉（試料番号１０）ならびに黒鉛粉末（試料番号１１）では充放電容量の比（クーロン効率）が 80% 未満であり、また、容量保持率も 70% 程度である。これに対し、リン酸澱粉の吸着被覆量が 0.01 重量％に近付き、さらにそれより増加する（試料番号１２～１５）とクーロン効率は 90% 前後となる。しかしながら、吸着被覆量が 14.5 重量％（試料番号１６）の場合には、充電容量、放電容量共に著しい低下が見られた。

表 1

試料 番号	リン酸澱粉 配合量 [g]	吸着被覆量 [重量%]	容 量 [mAh/g]		クーロン 効 率 [%]	容 量 保持率 [%]
			充 電	放 電		
1 0	—	—	4 7 3	3 2 8	7 5	6 9
1 1	0. 0 0 8	0. 0 0 7	4 3 4	3 3 0	7 6	7 0
1 2	0. 0 1	0. 0 0 9	3 8 9	3 3 8	8 7	7 8
1 3	1. 0	0. 5 3	3 9 0	3 5 1	9 0	8 0
1 4	5. 0	4. 9	3 7 9	3 4 5	9 1	8 0
1 5	3 0	9. 4	3 8 2	3 3 6	8 8	8 2
1 6	1 5	1 4. 5	3 3 4	2 7 7	8 3	8 2

＜実施例 2＞

純水 1 リットルに対し、粘性多糖類のプルランを所定量加えて溶解し、平均粒子径が $9 \mu\text{m}$ の人造黒鉛を 1 0 0 g 投入し、ホモジナイザーで 3 0 分間攪拌し、分散処理を行った。これらの処理液について孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いてろ過し、媒体と処理粉とに分離した。なお、試料番号 2 5 についてはメンブレンフィルター上の処理粉について水洗いを行い、人造黒鉛の表面に吸着または被覆させたプルランの量を減少させた。その後、これらの処理粉を凍結乾燥法で乾燥粉とし、実施例 1 と同様に評価を行った。

処理粉へのプルランの吸着被覆量の実測値ならびにそれぞれの処理粉を用いて行った評価の結果を表 2 に示す。炭素材料が人造黒鉛の場合でも、界面活性効果材料のプルランの吸着被覆量が 0. 0 1 重量%未満（試料番号 2 0、2 1）のものは充電容量と放電容量との比が大きく（クーロン効率が小）、実用的な負極用炭素材料ではないのに対し、プルランの吸着被覆量が 0. 0 1 5 重量%（試料番号 2 2）から 9. 4 重量%（試料番号 2 5）では放電容量が増加して、充放電の容量の差が小さくなり、電池としての特性向上が期待される。吸着被覆量が 1 0. 6 重

量%（試料番号26）になると、充電容量、放電容量共に低下し、やはり好ましくない。

表 2

試料 番号	プルラン 配合量 [g]	吸着被覆量 [重量%]	容量 [mAh/g]		クーロン 効率 [%]	容量 保持率 [%]
			充電	放電		
20	—	—	384	311	81	72
21	0.009	0.008	386	313	81	72
22	0.02	0.015	392	345	88	80
23	0.5	0.48	388	357	92	83
24	3.0	2.9	382	359	94	84
25	11.0	9.4	385	354	92	84
26	11.0	10.6	305	268	88	80

＜実施例3＞

純水1リットルに対し、水溶性セルロースの誘導体であるヒドロキシエチルセルロース（HEC）を所定量加えて溶解し、平均粒子径が6 μ mの黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB）を100g投入し、プロペラ型攪拌機で60分間攪拌し、分散処理を行った。これらの処理液についてスプレードライヤーを用いて乾燥粉とし、実施例1と同様に評価を行った。

処理粉へのHECの吸着被覆量の実測値ならびにそれぞれの処理粉を用いて行った評価の結果を表3に示す。炭素材料が黒鉛化MCMBの場合でも、界面活性効果材料のHECの吸着被覆量が0.01重量%未満（試料番号30、31）のものは充電容量と放電容量との比が大きい（クーロン効率が小）のに対し、HECの吸着被覆量が0.01重量%から10重量%の範囲にある（試料番号32～35）ものでは放電容量が増加して、充放電の容量の差が小さくなり、電池としての特性向上が期待される。

表 3

試料 番号	ヒドロキシエ チルセルロー ス (H E C) 配合量 [g]	吸着被覆量 [重量%]	容 量 [mAh/g]		クーロン 効 率 [%]	容 量 保持率 [%]
			充 電	放 電		
3 0	—	—	2 8 6	2 4 0	8 4	7 5
3 1	0. 0 1	0. 0 0 9	2 9 5	2 4 2	8 2	7 5
3 2	0. 0 2	0. 0 1 8	2 8 1	2 5 0	8 9	8 2
3 3	1. 5	1. 4	2 8 7	2 6 7	9 3	8 6
3 4	7. 0	6. 8	2 8 7	2 7 0	9 4	8 8
3 5	1 0. 0	9. 9	2 8 7	2 7 0	9 4	8 8
3 6	1 5. 0	1 4. 7	2 4 6	2 1 9	8 9	8 6

＜実施例 4＞

澱粉の誘導体である酢酸澱粉と水溶性合成樹脂のアクリル樹脂を重量比で 1 : 1 で混合し、純水 1 リットルに対して所定量を加えて溶解し、ピッチコークスを 1 0 0 g 投入し、ホモジナイザーで 1 2 0 分間攪拌し、分散処理を行った。これらの処理液について # 5 B のろ紙を用いてろ過し、媒体と処理粉とに分離した。その後、これらの処理粉についてスプレードライヤーを用いて乾燥粉とし、実施例 1 と同様に評価を行った。

処理粉への界面活性効果材料の吸着被覆量の実測値ならびにそれぞれの処理粉を用いて行った評価の結果を表 4 に示す。炭素材料がピッチコークスの場合でも、界面活性効果材料の吸着被覆量が 0. 0 1 重量%未満（試料番号 4 0、4 1）のものは充電容量と放電容量との比が大きい（クーロン効率が小）のに対し、界面活性効果材料の吸着被覆量が 0. 0 1 重量%から 1 0 重量%の範囲にある（試料番号 4 2 ～ 4 5）ものでは放電容量が増加して、充放電の容量の差が小さい。

表 4

試料 番号	酢酸澱粉 + アクリル樹脂 配合量 [g]	吸着被覆量 [重量%]	容量 [mAh/g]		クーロン 効 率 [%]	容 量 保持率 [%]
			充 電	放 電		
4 0	—	—	3 4 0	2 5 0	7 4	7 8
4 1	0. 0 1	0. 0 0 9	3 3 8	2 5 0	7 4	7 9
4 2	0. 0 2	0. 0 1 8	3 5 0	2 8 0	8 0	8 9
4 3	1. 5	1. 4	3 6 6	3 0 0	8 2	8 9
4 4	7. 0	6. 8	3 5 1	3 0 5	8 7	9 0
4 5	1 0. 0	9. 9	3 4 1	3 0 0	8 8	8 8
4 6	1 5. 0	1 4. 7	2 3 5	2 0 0	8 5	8 6

＜実施例 5＞

所定の水 1 リットルに対し、粘性多糖類のプルラン 3 g を加えて溶解し、平均粒子径が 9 μ m の人造黒鉛材料を 1 0 0 g 投入し、ホモジナイザーで 3 0 分間攪拌し、分散処理を行った。これらの処理液を孔径 0. 2 μ m のメンブレンフィルターを用いてろ過した。その後、これらの処理粉を凍結乾燥（フリーズドライ）により黒鉛粉末として、評価を行った。なお、試料番号 1 0 0 は人造黒鉛材料の原粉自体を評価したものであり、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有しておらず、プルランも吸着被覆していない。

プルランの吸着被覆量は試料番号 1 0 0 以外のいずれの試料においても 3 重量%程度であった。黒鉛粉末への前記金属元素含有量の実測値ならびに各黒鉛粉末を用いて行った放電容量の評価の結果を表 5 に示す。試料番号 1 0 0 が示すように、人造黒鉛材料の場合でも実施例 1 ～ 4 と同様に、プルランを吸着被覆していない原粉自体では放電容量は低く、実用上有効な特性は得られない。また、人造黒鉛材料自体にもわずかではあるが金属元素成分が不純物として含有されていることが分かる。

試料番号 101 のものは、実施例 2 と同様に、水媒体は純水であり、プルランの効果を示している。界面活性効果材料を吸着または被覆させた効果は認められるが、放電容量がリチウムイオン二次電池の負極用黒鉛の理論放電容量値 372 mAh/g に達していない。

5 これに対し、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウムなどの化合物を含有する水溶液で処理を行った試料番号 102、103、105～108、110、112、113、115、116、118 および 119 のものでは高い放電容量が得られる。

10 一方、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムあるいはカリウムを多量（30,000 ppm 以上）に含有した黒鉛粉末（試料番号 104、109、111、114 および 117）では、放電容量の低下が見られた。

なお、表 5 の試料番号 102～117 の「用いた水媒体」の欄には、主として使用したアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩を示す。

15

20

25

表 5

試料 番号	用いた 水媒体	含有元素 [ppm]					放電容量 [mAh/g]
		Li	Ca	Mg	Na	K	
100	—	2	29	12	2	5	268
101	純水	1	30	10	4	4	359
102	LiOH	60	20	15	4	5	377
103	LiOH	29500	28	32	5	7	369
104	LiOH	32000	23	12	2	4	332
105	CaSO ₄	1	70	10	3	10	376
106	CaSO ₄	3	2600	12	38	58	379
107	CaSO ₄	2	7200	80	8	9	380
108	CaSO ₄	30	13000	10	2580	34	380
109	CaSO ₄	25	33000	9	7	5	326
110	MgSO ₄	3	63	29800	3	10	386
111	MgSO ₄	5000	9060	34000	570	55	338
112	NaCl	20	19	32	60	19	389
113	ポリアクリ ル酸Na	5	26	49	1600	250	373
114	ポリアクリ ル酸Na	1	19	35	40000	10	329
115	K ₂ CO ₃	8	33	15	12	55	367
116	K ₂ CO ₃	2	49	9	10	120	380
117	K ₂ CO ₃	5	29	950	12	38000	333
118	ミネラル 飲料水	30	250	560	300	780	369
119	井戸水	2	186	260	35	60	371

産業上の利用可能性

この発明のリチウムイオン二次電池の負極用黒鉛粉末は、表面に前記界面活性効果材料を吸着または被覆させ、あるいは、界面活性効果材料を吸着または被覆させると共に、さらにリチウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムおよびカリウムなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有させたものである。この黒鉛粉末を用いることにより、充放電効率（クーロン効率）に優れ、かつ容量保持率が高く、また、長期保存性に優れた高放電容量のリチウムイオン二次電池を得ることができる。

10

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. リチウムイオンを吸蔵放出することが可能なりチウムイオン二次電池の負極用黒鉛材料において、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とする澱粉の誘導体、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とする粘性多糖類、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とする水溶性のセルロース誘導体、および水溶性の合成樹脂からなる群から選ばれる1つ以上の界面活性効果材料を、該黒鉛材料に対して0.01～10重量%の範囲で該黒鉛材料の表面に吸着または被覆させてなるリチウムイオン二次電池の負極用黒鉛粉末。
2. 前記負極用黒鉛粉末に、さらにリチウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムおよびカリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有させた請求項1に記載のリチウムイオン二次電池の負極用黒鉛粉末。
3. 前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属の含有量は、前記黒鉛材料に対し50～30,000ppmの範囲である請求項2に記載のリチウムイオン二次電池の負極用黒鉛粉末。
4. $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とする澱粉の誘導体、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とする粘性多糖類、 $C_6H_{10}O_5$ を基本構造とする水溶性のセルロース誘導体、および水溶性の合成樹脂からなる群から選ばれる1つ以上の界面活性効果材料の水溶液中に、リチウムイオンを吸蔵放出することが可能なりチウムイオン二次電池の負極用黒鉛材料の粉末を投入して、攪拌し、分散処理を行った後に処理液をろ過して、乾燥処理することにより、該黒鉛材料に対して0.01～10重量%の界面活性効果材料を黒鉛粉末の表面に吸着または被覆させることからなるリチウムイオン二次電池の負極用黒鉛粉末の製造方法。
5. リチウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムおよびカリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の化合物を、前記界面活性効果材料の水溶液またはその使用水に添加してなる請求項4に記載のリチウムイオン二次電池の負極用黒鉛粉末の製造方法。
6. 前記界面活性効果材料で処理した黒鉛粉末を、さらにリチウム、カルシウム、マグネシウム、ナトリウムおよびカリウムから選ばれる少なくとも1種のアル

ルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物の水溶液で処理してなる請求項4に記載のリチウムイオン二次電池の負極用黒鉛粉末の製造方法。

5

10

15

20

25



.

.

.

.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03031

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M4/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M4/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1998	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-147916, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 6 June, 1997 (06. 06. 97), Claims 8 to 11 ; column 4, line 8 to column 5, line 41 (Family: none)	1-6
A	JP, 7-235328, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 5 September, 1995 (05. 09. 95), Claims 1, 2 ; column 3, line 38 to column 4, line 21 ; column 6, lines 20 to 48 (Family: none)	1-6
P, A	JP, 9-293498, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 11 November, 1997 (11. 11. 97), Claims 1 to 9 ; column 7, lines 3 to 13 (Family: none)	1-6
P, A	JP, 9-320596, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 December, 1997 (12. 12. 97), Claims 1 to 3 ; column 2, line 33 to column 3, line 6 & EP, 810680, A2	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
--	---

Date of the actual completion of the international search
8 October, 1998 (08. 10. 98)Date of mailing of the international search report
20 October, 1998 (20. 10. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/03031

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-302593, A (Asahi Organic Chemicals Industry Co., Ltd.), 14 November, 1995 (14. 11. 95), Claim 1 ; column 2, line 40 to column 4, line 24 (Family: none)	1-3
A	JP, 6-5288, A (Hitachi Maxell, Ltd.), 14 January, 1994 (14. 01. 94), Claim 1 ; column 2 line 47 to column 3, line 7 (Family: none)	1-3
A	JP, 5-234592, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 September, 1993 (10. 09. 93), Claims 2 to 8 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ H 01 M 4 / 58, H 01 M 4 / 02, H 01 M 4 / 04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ H 01 M 4 / 58, H 01 M 4 / 02, H 01 M 4 / 04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 9-147916, A (富士写真フイルム株式会社), 6. 6月. 1997 (06. 06. 97), 請求項8-11, 第4欄第 8行-第5欄第41行 (ファミリーなし)	1-6
A	J P, 7-235328, A (松下電器産業株式会社), 5. 9月 . 1995 (05. 09. 95), 請求項1-2, 第3欄第38行 -第4欄第21行, 第6欄第20-48行 (ファミリーなし)	1-6
P, A	J P, 9-293498, A (三洋電機株式会社), 11. 11月 . 1997 (11. 11. 97), 請求項1-9, 第7欄第3-1 3行 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 10. 98

国際調査報告の発送日

20.10.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

印

4 K

9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	J P, 9-320596, A (三洋電機株式会社), 12. 12月 1997 (12. 12. 97), 請求項1-3, 第2欄第33行 -第3欄第6行 & E P, 810680, A2	1-3
A	J P, 7-302593, A (旭有機材工業株式会社), 14. 1 1月. 1995 (14. 11. 95), 請求項1, 第2欄第40行 -第4欄第24行 (ファミリーなし)	1-3
A	J P, 6-5288, A (日立マクセル株式会社), 14. 1月. 1994 (14. 01. 94), 請求項1, 第2欄第47行-第3 欄第7行 (ファミリーなし)	1-3
A	J P, 5-234592, A (松下電器産業株式会社), 10. 9 月. 1993 (10. 09. 93), 請求項2-8 (ファミリーなし)	1-3